Pflanzenschutz Berichte

Herausgegeben von der

Bundesanstalt für Pflanzenschutz Wien

Schriftleiter:
Dr. FERDINAND BERAN, Wien

IX. Band, 1952, Heft 3/4

INHALT:

Paul Reckendorfer: Ein Beitrag zur Mikrochemie des Rauchschadens durch Fluor. Die Wanderung des Fluors im pflanzlichen Gewebe

Hans Wenzl: Zur statistischen Auswertung von Versuchen mit Herbiziden.

Referate

17 SEP 19

Im Selbstverlag der Bundesanstalt für Pflanzenschutz

Wien

PFLANZEN SCHUTZ MITTEL

Ungereinigte Hexa-Präparate:

Gegen Engerlinge und Drahtwürmer CIT-20
Gegen Erdflöhe und Ameisen . . . . . CIT-7·5
Gegen Borkenkäfer im Forstbetrieb . . . . . CIT-7·5

Gereinigte Hexa-Präparate:

Gegen Blattläuse im Feldbau . . . . . CIT-80 G
Gegen Blattläuse im Obst- und Feldbau . . . . . CIT-70 G

CIT-FABRIK CHEM. TECHN. PRODUKTE - GRAZ-GÖSTING

Kauf Schädlingsbekämpfungsmittel bei Deiner Genossenschaft!

Seit über 50 Jahren besorgen die landwirtschaftlichen Ein- und Verkaufsgenossenschaften den gemeinsamen Einkauf landwirtschaftlicher Betriebserfordernisse, darunter auch

Schädlingsbekämpfungsmittel

Mehr als 850 Lagerhäuser, Filialen und Abgabestellen sind in neun Genossenschaftsverbänden in den einzelnen Bundesländern vereinigt, welche sich wieder in der genossenschaftlichen Spitzenzentrale, der

Warenzentrale österreichischer Verbände landwirtschaftlicher Genossenschaften - WÖV r. G. m b. H.

Wien I., Neuer Markt 2

zusammengeschlossen haben.

PFLANZENSCHUTZBERICHTE

HERAUSGEGEBEN VON DER BUNDESANSTALT FÜR PFLANZENSCHUTZ
WIEN II., TRUNNERSTRASSE NR. 1

OFFIZIELLES PUBLIKATIONSORGAN DES ÖSTERREICHISCHEN PFLANZENSCHUTZDIENSTES

IX. BAND | SEPTEMBER 1952 | HEFT 3/4

Aus dem chemischen Laboratorium der Bundesanstalt für Pflanzenschutz in Wien

Ein Beitrag zur Mikrochemie des Rauchschadens durch Fluor

Die Wanderung des Fluors im pflanzlichen Gewebe

I. Teil: Die unsichtbaren Schäden

Von

Paul Reckendorfer

Allgemeiner Teil

Wer zur Zeit des Spätsommers, wo die Natur der Wälder, der baumbepflanzten Hänge und Täler mit der ganzen Kraft ihrer Reife und am Höhepunkt vegetativer Entfaltung immer noch im satten Grün schwelgt, jemals auf einer Wanderung ein Rauchschadensgebiet berührt hat, konnte sich zweifelsohne des Erstaunens nicht erwehren, daß neben Bäumen, die durch ihren Standort in der Schadenszone zwangsläufig erkrankt und an ihrem Laube geschädigt sein mußten, in unmittelbarer oder entfernterer Nähe immer wieder auch solche anzutreffen waren, deren unversehrt leuchtendgrüne Blätter das Bild unberührten Wachstums und kraftstrotzenden Lebens zur Schau trugen. Wie ist es wohl möglich, wird sich der Beschauer gefragt haben, daß im Bestande einer einheitlichen Vegetation unter gleich ungünstigen Lebensbedingungen, wie es der Entwicklung im Bereiche einer Rauchzone zwangsläufig zukommt, derartige Differenzierungen aufscheinen können und somit die Blätter des einen Baumes mehr oder minder stark gebräunt sind, während die des anderen hingegen, oftmals sogar des unmittelbaren Anrainers, in saftigem Grün verblieben. Wie soll erklärt werden, daß Pflanzungen gleicher Sorte, gleichen Alters und gleich gesunder Herkunft auf die Schadenseinflüsse eines Rauchgases in so verschiedenartiger Weise ansprechen, ja sogar soweit, daß auch der einmal vorübergehend durch ein Rauchschadensbild gekennzeichnete Baum schon nach Jahresfrist wieder als völlig gesunder und scheinbar vollwertiger

Teil des Bestandes bezeichnet werden muß, zumal an seinen Blättern keine Spur einer pathologischen Verfärbung mehr zu erkennen ist.

Besonders in Fluor-Rauchschadensgebieten konnte schon längst beobachtet werden (de Ong, 1946; Miller, 1948), daß in Zeiten ausgesprochener Trockenheit, wenn die Niederschlagsmengen im Laufe der Vegetationsperiode auf ein Minimum zurückgegangen waren, die Braunfärbung der grünen Blätter, die Nekrotisierung des Gewebes, wesentlich stärker in Erscheinung trat als dann, wenn durch mehr oder minder andauernde ausgiebige Regenfälle eine reichliche Bewässerung des Bodens und somit eine ausreichende Versorgung des Transpirationsstromes gewährleistet schien. Derartige Verbrennungserscheinungen an Laubblättern machen sich zunächst von den Blatträndern her bemerkbar (Randeffekt), um im weiteren Verlaufe der Erkrankung in Form kleinerer oder größerer Nekroseinseln (Korrosionen) der Blattfläche ein fleckiges Aussehen zu verleihen. Bei fortschreitender Zerstörung der Blattsubstanz werden die Blätter in der Regel von der Blattspitze und vom Rande her in beinahe ganzer Fläche verfärbt, so daß schließlich bestenfalls nur noch ein schmales grünes Geäder um den ausstrahlenden Mittelnerv herum als letzter Rest ursprünglich gesunden Gewebes erhalten bleibt.

Über die Ursachen, die zur Korrosionsbildung führen, finden sich in der Literatur die verschiedenartigsten Auffassungen. Wieler (1933) neigte zur Ansicht, daß es sich bei dem Braunfleckigwerden um wesentliche Unterschiede im Aufbau des Gewebes handelt, so daß die Gesamtstruktur durch insuläre Differenzierungen aufgelockert und derart für die Einwirkung des Rauchgases stellenweise empfindlicher ist. Wollte man die durch Fluoreinwirkung an den Pflanzen hervorgebrachten Verbrennungserscheinungen als Schadensbild einer Stoffwechselkrankheit auffassen, so müßte wohl unter Berücksichtigung der Aetiologie der Kalkchlorose (Iljin, 1948) auch bei den Fluor-Rauchschäden primär an pathologische Veränderungen im Aufbau des Protoplasmas gedacht werden, zumal das letztliche Zustandsbild der Nekrose sich vorerst dennoch über alle Zwischenstufen der Vergilbung und Verfärbung bis zum satten Rotbraun eines nekrotischen Gewebes entwickelt.

Es ist eingangs bereits erwähnt worden, daß das gleichzeitige Aufscheinen von nichtkorrodierten, also grünen Blättern, mit teilweise oder ganz braungefleckten bei Ausfall jeglicher parasitärer Grundlagen den Besonderheiten einer Rauchgaszone zukommt, zumal im diesbezüglichen Schrifttum dafür der Begriff der unsichtbaren (chronischen) und sichtbaren (akuten) Schäden entwickelt wurde (Wieler, 1933). Churchill (1948), der umfangreiche Untersuchungen über den Fluorgehalt von Pflanzen aus einer durch industrielle Fluor-Rauchgase geschädigten Gegend Westpennsylvaniens durchführte, konnte feststellen, daß auch saftiggrüne Blätter von Fruchtbäumen, die normale Ernten lieferten.

unerwartet große Fluormengen enthielten. Damit wurde die längst bekannte Tatsache erhärtet, daß auch grüne, scheinbar völlig gesunde Blätter, an denen nicht die geringste Spur einer Verfärbung zu erkennen war, einen Fluorgehalt aufweisen konnten, der sonst normalerweise nur bei Korrosionen anzutreffen war.

Es schien nun eine verlockende Aufgabe, diesem in der Literatur der Biochemie und Physiologie des Fluors (Bredemann, 1951) immer wieder aufscheinenden Fragenkomplex eine gebührende Aufmerksamkeit zuzuwenden, zumal auch Churchill (1948) anregt, das Geheimnis dieser noch rätselhaften intrazellulären Vorgänge durch weitere Forschungsergebnisse zu entschleiern.

Der Verfasser konnte schon seinerzeit darauf hinweisen (Reckendorfer, 1951), daß das aus einer im Bereiche industrieller Einrichtungen aufscheinenden fluorhältigen Atmosphäre vornehmlich in Form gasförmiger, bzw. wasserlöslicher Fluorverbindungen auf die Pflanzensubstanz abgesetzte infiltrationsbereite einfache und komplexe Fluorion als Zellgift entweder die von Natur aus vorgesehenen Spaltöffnungen und Hydathoden als Eintrittspforten und Durchzugswege benutzt oder auf dem Umweg über kutikuläre Läsionen, die selbst wieder durch eine rein chemische Auflockerung des Gefüges der Kutikula oder durch mechanisch erfolgte Gewebeschädigungen entstanden sind, von Zelle zu Zelle wandert und sich dadurch den Leitungsbahnen immer mehr nähert. Schon damals wurde mit besonderem Nachdrucke vermerkt, daß es für den Ablauf dieser zellulären Vorgänge durchaus nicht gleichgültig ist, ob die Aspiration, bzw. Einschwemmung des Fluorions im Rahmen einer forçierten unphysiologischen Dauerbenetzung bis zur Nekrotisierung des pflanzlichen Gewebes stattfindet (sichtbarer, akuter Rauchschaden) oder in Auswirkung milder temporärer Impulse zustandekommt, die dem jeweiligen Aufnahmevermögen der pflanzlichen Zelle angeglichen sind und derart nur eine allmähliche gestufte Anreicherung ohne markante Verfärbung hervorrufen, bzw. zulassen (unsichtbarer, chronischer Rauchschaden). Im Verfolg dieser Erwägungen kann nun die Theorie aufgestellt werden, daß für die Differenzierung, bzw. Entstehung eines chronischen oder akuten Fluor-Rauchschadens einzig und allein die Geschwindigkeit maßgeblich ist, mit der das Fluorion durch die vorbesprochenen Durchzugswege in das pflanzliche Gewebe eintritt, bzw. mit der das nunmehr in die Zelle eingedrungene und dortselbst am Wechselspiel chemischer Umsetzungen beteiligte Fluorion seiner Wirkung als Zellgift entkräftet wird oder nicht. Da kaum zu erwarten steht, daß die Passage der Spaltöffnungen und kutikulären Läsionen die Geschwindigkeit des in die Zelle mehr oder minder rasch einströmenden einfachen oder komplexen Fluorions wesentlich beeinflussen dürfte, bleibt als letztliches Kriterium nur mehr die Vehemenz des Reaktionsablaufes, mit dem das in die Zelle eingeschwemmte Fluorion

in Auswirkung intrazellulärer Umsetzungen entweder als schwerlösliches Fluorid abgesetzt und derart dem Bereich seiner phytotoxen Wirkung entzogen wird oder nach Reaktion mit den organischen Elementen der Zellstruktur als organische Fluorverbindung dem Gefüge der solcherart bereits lädierten und zur Nekrose vorbereiteten Zelle erhalten bleibt. Es galt also, den Chemismus dieser Depotsetzung, bzw. Assimilierung mit all seinen für die noch lebende Zelle sich ergebenden Konsequenzen zu erforschen.

Es wurde schon einmal der Gedanke entwickelt (Reckendorfer, 1947), daß die als Abwehrbereitschaft des Blattgewebes und derart als Ausdruck aktiven Widerstandes aufzufassende Immunreaktion der Pflanze eine Maßnahme zur Wiederherstellung gestörter zellularer Gleichgewichtsverhältnisse darstellt, um letztlich einen physiologisch nicht ausgeglichenen Zustand wieder zur Norm zurückzuführen. Auch dem einströmenden Fluorion wird die pflanzliche Zelle zunächst mit allen ihr verfügbaren Mitteln zu begegnen suchen, um auf dem Umweg über alle Möglichkeiten ihrer chemischen Abwehrbereitschaft eine Erlahmung ihrer für den Bereich ihres Zellverbandes lebenswichtigen Funktionen zu verhindern.

Im Blickfelde analytischer Überlegungen scheint es nun vollkommen klar, daß die intrazelluläre Eliminierung des bereits eingeschwemmten Fluorions am einfachsten durch Bildung eines schwerlöslichen und somit der Möglichkeit weiterer chemischer Umsetzungen zwangsläufig entzogenen Fluorsalzes erfolgen kann. Wenn man von den in der pflanzlichen Zelle fallweise anwesenden Spurenelementen Bor, Mangan, Kupfer und Zink absieht und nur die in bevorzugter Stellung am zellphysiologischen Geschehen teilhabenden Kationen K, Ca, Mg und Fe in Erwägung zieht, scheint für den unmittelbaren Bereich der Zelle als schwerstlösliches Fluorsalz nur das Calciumfluorid in Betracht zu kommen, wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung (J. D'Ans, 1943) einwandfrei ersichtlich ist.

In 100 g Wasser lösen sich bei Temperaturen zwischen 18 und 25° C in Gramm:

KF	92·3000
CaF_2	0·0015
MgF_2	0·0087
FeF_3	0·0910

Wenn man schließlich noch bedenkt, daß die Grenzen der Löslichkeit im Zellsaft wesentlich enger gezogen sind als jene, wie sie in den vorstehenden Werten repräsentiert werden, so muß dem angenommenermaßen in der Zelle als Fluorid abgesetzten Calciumfluorid zweifelsohne der Charakter des unter den gegebenen Verhältnissen schwerstlöslichen Fluorsalzes zugebilligt werden.

Die Pflanze bezieht das für ihren Stoffwechsel notwendige Calcium aus dem Boden. Verbindungen des Calciums nehmen beim Aufbau des Zellhautgerüstes, z. B. der Blätter, eine wichtige Stellung ein, zumal in der Mittellamelle der verschiedenartigsten Gewebe Calciumverbindungen (pectinsaures Calcium) abgelagert werden. Das Calciumion wird durch den Transpirationsstrom passiv in die Pflanze eingeschwemmt und in den Geweben zur Blockierung von Stoffwechselprodukten verwendet. So entgleitet die Oxalsäure ihrem weiteren Umsatze dadurch, daß die Oxalationen beständig durch Calciumionen abgefangen werden, so daß die Calciumoxalatausscheidung proportional der Calciumaufnahme fortschreitet (P a e c h, 1950). Das ausgefällte Calciumoxalat entspricht also dem Reaktionsprodukt zweier Ionen, die einander in der pflanzlichen Zelle begegnen und darf derart in mannigfacher Kristallgestalt als fast immer endgültig aus dem Stoffwechsel ausgeschieden betrachtet werden.

Es wäre nun nicht einzusehen, warum nicht auch die aus dem Boden eingeschwemmten Calciumionen mit den aus einer fluorhältigen Atmosphäre stammenden und vornehmlich in Form gasförmiger, bzw. wasserlöslicher Fluorverbindungen auf die Pflanzensubstanz abgesetzten infiltrationsbereiten einfachen und komplexen Fluorionen nach deren Wanderung durch die Spaltöffnungen und Läsionen letztlich ebenfalls im Bereiche der Zelle zusammentreffen sollten, um dabei im Ablaufe der üblichen Abfangtechnik die Fluorionen als praktisch unlösliches Calciumflorid zu deponieren, zumal ja die Löslichkeitsverhältnisse von CaF_2 jenen des Calciumoxalates ziemlich nahestehen (100 g Wasser lösen bei 18° C 0·0006 g Calciumoxalat). Durch diesen Vorgang würde, zellphysiologisch gesehen, das Fluorion einem weiteren für die lebende Zelle verderblichen Umsatz entgleiten und aus dem Stoffwechsel eliminiert werden, bevor es noch die organischen Elemente der Zellstruktur, vornehmlich die Chloroplasten, weitgehend und irreversibel verändern könnte. Solcherart wäre dann das Zustandsbild des unsichtbaren, bzw. chronischen Rauchschadens theoretisch gegeben und praktisch auch vorauszusehen, zumal ja die physiologisch auf voller Höhe in Funktion stehenden Chloroplasten in Ermangelung jedweder Vergilbung oder Verfärbung auch bei Vorhandensein eines mehr oder minder ansehnlichen zellulären Fluordepots die Assimilationsgröße in uneingeschränktem Ausmaße sicherstellen und somit auch gewährleisten.

Im Blickfelde dieser rein theoretischen Überlegungen steht und fällt somit das für die Pflanze nach außen hin visuell nicht aufscheinende Krankheitsbild des chronischen Rauchschadens mit einem ausreichenden Nachschub an Calciumionen, der sowohl durch entsprechend geeignete Bodenverhältnisse als auch durch mehr oder minder andauernde ausgiebige Regenfälle in all seinen Voraussetzungen gegeben sein muß. Wäre dem nicht so und der Transpirationsstrom würde der pflanzlichen

Zelle zum Zwecke ihrer Abfangbereitschaft nur ungenügende Mengen an Calciumionen zuführen, so bliebe den nichtblockierten Fluorionen nichts anderes übrig, als sich zunächst einmal mit den anderen noch in der Zelle vorhandenen Kationen zu verbinden, bzw. umzusetzen. Das nächste Ion in der Reihenfolge, das ein dem Calciumfluorid ähnliches schwerlösliches Fluorsalz zu bilden imstande wäre, ist das Magnesium. Es ist teilweise nichtionogen im Chlorophyll festgelegt, teilweise steht es in ionogener Bereitschaft, die Bildung neuer Chlorophyllkomplexe zu ermöglichen. Ein durch Blockierungsmaßnahmen hervorgerufener zellulärer Ausfall des Magnesiums würde ebenso wie ein solcher des bei der Chlorophyllbildung katalytisch maßgeblich beteiligten Eisens zwangsläufig zu einer Störung im Aufbau der Chloroplasten führen und in der Folge dann, ganz abgesehen von allen übrigen Umsetzungen des Fluorions mit den rein organischen Elementen der Zellstruktur, zu einem Rückläufigwerden der Chlorophyllproduktion mit dem Schadensbilde der Vergilbung und Verfärbung. Damit wäre aber die pflanzliche Zelle bereits in den Bereich des sichtbaren, bzw. akuten Rauchschadens eingetreten, der im satten Rotbraun seines nekrotischen Gewebens auch nach außen hin deutlich in Erscheinung tritt.

Es fragt sich nun, wie die vorstehend geschilderten zellphysiologischen Besonderheiten sowohl des chronischen als auch des akuten Fluor-Rauchschadens analytisch greifbar gemacht werden könnten. Die Bestimmung des Gesamtfluorgehaltes der pflanzlichen Trockensubstanz erfaßt in beiden Fällen die Depotsubstanz (CaF_2) einschließlich in Umsetzung begriffener Fluoranteile (z. B. KF) als rein anorganische Komponenten der pflanzlichen Fluoranreicherung. Beim akuten Rauchschaden hingegen sind in den Gesamtfluorwerten außerdem noch implicite die Fluoranteile jener organischen Fluorverbindungen enthalten, die sich aus den Umsetzungen nichtblockierten Fluorions mit den organischen Elementen der Zellstruktur zwangsläufig ableiten lassen. Dieser Umstand scheint nun eine analytische Differenzierungsmöglichkeit zu ergeben, zumal ja die organischen Fluorverbindungen zum Unterschied von den anorganischen in organischen Lösungsmitteln (Äther) löslich sind. Es steht also zu erwarten, daß die pflanzliche Trockensubstanz beim chronischen Rauchschaden keine, bzw. nur unwesentliche ätherlösliche Fluorverbindungen liefert, während beim akuten Rauchschaden solche in beträchtlichem Ausmaße vorausgesehen werden können. Außerdem könnte angenommen werden, daß die wasserlöslichen Fluorwerte sich sowohl beim chronischen als auch beim akuten Rauchschaden auf gleich geringer Höhe und demnach kaum wesentlich differenziert erweisen würden, zumal die in Frage kommenden anorganischen Fluorsalze in Wasser schwer löslich sind und die organischen Fluorverbindungen sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen von jenen der anorganischen kaum wesentlich unterscheiden dürften.

Anläßlich einer Expertise in einem durch die örtlichen Verhältnisse besonders ausgeprägten Fluor-Rauchschadensgebiet hatte der Verfasser Gelegenheit, unter anderen Pflanzenproben auch eine entsprechende Anzahl saftiggrüner Blattmuster auszuwählen, die im Hinblicke auf ihre relativ geringe Entfernung von der Rauchquelle für die Beurteilung eines chronischen Rauchschadens gleichsam als Standardmuster aufzufassen waren, um an ihnen die vorbesprochenen theoretischen Überlegungen praktisch zu erproben, bzw. die Möglichkeit ihrer analytischen Auswertung unter Beweis zu stellen.

In den nachfolgenden Ausführungen soll nun der Versuch unternommen werden, die Methodik des gesamten analytischen Arbeitsganges eingehend zu schildern, um letztlich aus der Gegenüberstellung der einzelnen Untersuchungsergebnisse zwingende Schlußfolgerungen ableiten zu können.

Experimenteller Teil

Analysengang

Fluor-Destillationsapparatur (Jenaer Glas)

Die apparative Anordnung ist die gleiche, wie sie in den Pflanzenschutzberichten VI, 1951, Heft 7/8, bereits geschildert wurde.

Der im Dampfkessel entwickelte und in seiner Expansion sowohl durch ein Steigrohr als auch einen seitlichen Auslaßhahn regulierbare Wasserdampfstrom gelangt durch das Wasserdampfeinleitungsrohr in den mit Normalschliffverbindungen ausgestatteten, bzw. aufgebauten Claisenkolben, in dem sich das analysengemäß vorbereitete Aufschlußgut befindet. Der Säurezufluß erfolgt noch vor Destillationsbeginn aus dem Vorratsgefäß. Die Destillationstemperatur wird durch ein im Claisenkolben auf einer Platinöse aufgehängtes Thermometer (0—250° C) abgelesen. Asbestdrahtnetze sichern gleichmäßig die durch Bunsenbrenner gewährleisteten Temperaturverhältnisse. Der mit Fluorwasserstoff bereicherte Wasserdampfstrom passiert im Destillierbügel (Übergang Claisenkolben-Kühler) eine doppeltgewendelte Silberspirale (B a l l c z o, 1951) und wird im Rückflußkühler zur Kondensation gebracht. Das Destillat wird derart über einem Vorstoß der Platinschale als Auffanggefäß zugeführt.

Reagenzien und Hilfsstoffe

Fluorfreier Kalk, Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$ p. a.
Perchlorsäure (70—72% und 30%)
Perchlorsäure-1/10 n
Quarzsand, gewaschen und geglüht, für analytische Zwecke
Magnesiumpulver (Magnesium metallicum p. a.)
Ferrosilizium, grobkörnig
Silbersulfat oder Silberperchlorat, p. a.
Natriumfluorid, NaF, p. a. (zur Titerstellung der Thoriumnitratlösung)
Natriumhydroxyd, NaOH, p. a. (Natrium hydricum pur. in rotulis pro analysi)
Natriumhydroxyd-1/10 n
Alizarinsulfonatlösung (0·125 g Na-Salz im Liter)
Methylenblaulösung (0·001%)
Thoriumnitratlösung-1/100 n
Bidestilliertes Wasser

Äther, wasserfrei, p. a. Merck
Natriumsulfat, entwässert
Watte, reinst
Halbmikro-Soxlethhülsen
Blaubandfilter, 9 cm.
Sämtliche Reagenzien und Hilfsstoffe — natürlich NaF ausgenommen — müssen fluorfrei sein, bzw. auf einen etwaigen Mikrofluorgehalt genau und sorgfältigst ausgetestet sein.

Vorbereitung der Pflanzensubstanz

Die im Freiland entnommenen und analysengemäß vorbereiteten Pflanzenproben (gewaschen oder nicht gewaschen) wurden zunächst an der Luft und später im Thermostaten (3 Tage bei 60° C) trocknen gelassen.

Einwaage

Die Einwaage an Trockensubstanz betrug je nach den zu erwartenden Fluor-Gamma-Werten 1 bis 2 Gramm.

Alkalinisierung des Probegutes

Die nunmehr abgewogene und in eine Platinschale eingebrachte Trockensubstanz wurde mit zirka 0·5 g fluorfreiem Kalk versetzt, bzw. vermengt und dann mit bidestilliertem Wasser bis zur deutlichen Abbindung angefeuchtet.

Veraschung

Das feuchte Probegut wird zunächst im Trockenschrank getrocknet (100° C) und schließlich im Muffelofen bei etwa 700 bis 800° C verascht. Die anfallende weißgraue Asche enthält das Fluor vornehmlich als CaF_2.
Diese weißgraue Asche wird nun mit der entsprechenden halben Gewichtsmenge an Magnesiumpulver (Mg) vermengt und das Gemenge quantitativ in einen V-2-A-Tiegel übergeführt. Durch vorsichtiges Glühen gelingt es nunmehr, sowohl die in der Asche enthaltenen Karbonate als auch Phosphate zu reduzieren und größtenteils zu verglühen und derart ihren komplizierenden Einfluß für den weiteren Analysengang zu beseitigen (B a l l c z o, 1952).

Destillation

Das so vorbereitete Aschengut wird nunmehr quantitativ in den 250 ccm-Claisen-Destillationskolben übergeführt. Außerdem werden 1 g SiO_2 (Quarzsand p. a.) und 1 g grobkörniges Ferrosilizium zugesetzt. Ferrosilizium verhindert die Bildung von gallertiger Kieselsäure, bzw. von Oxyfluoriden und dient außerdem als Mittel zur Vermeidung von Siedeverzügen (B a l l c z o, 1951). Ein weiterer Zusatz von zirka 0·5 g Silbersulfat (Ag_2SO_4), bzw. Silberperchlorat ($AgClO_4$) sorgt ebenso wie die im Destillierbügel eingeschaltete doppeltgewendelte Silberspirale, die vor jeder Destillation selbstverständlich immer wieder regeneriert werden muß, für die Zurückhaltung von Chloriden und Sulfiden, die sonst den Titrationsablauf stören würden.

Aus dem Vorratsgefäß werden dann zirka 30 ccm Perchlorsäure (70—72%) zufließen gelassen und es wird bei einer optimalen Temperatur von zirka 138 bis 140° C abdestilliert, bzw. im Wasserdampfstrom solange weiterdestilliert, bis das Destillat ungefähr 400 ccm ausmacht. Als Vorlage dient eine karbonatfreie Natronlauge (Platinschale), welche die Alkalinität des Destillationsgutes sicherstellt.

Vorbereitung des Destillationsgutes für die Titration

Das Destillat (Platinschale) wird nunmehr unter dauernder Kontrolle seiner Alkalinität am Wasserbad bis fast zur Trockene eingedampft und der Ein-

dampfrückstand dann gemäß der Analysenvorschrift von Ballczo (1949) nach vorsichtiger Neutralisation mit zunächst $HClO_4$-30% und dann $HClO_4$-1/10 n mit bidestilliertem Wasser quantitativ in einen 50 ccm-Meßkolben übergeführt und nach dem Auffüllen zur Marke sofort titriert.

Titration mit 1/100 n - Thoriumnitratlösung

Ballczo (1949) empfiehlt, unter gleichen Bedingungen eine Doppeltitration wie folgt auszuführen:

Titrationswert a:

40 ccm der Lösung werden mit 10 ccm reinstem, doppelt destilliertem Wasser auf 50 ccm ergänzt, mit 2·5 ccm Alizarinsulfonatlösung (0·125 g Na-Salz im Liter), 1 Tropfen 1/10 n NaOH (Umschlag nach rotviolett) und hernach mit 0·30 ccm 1/10 n $HClO_4$ versetzt (Umschlag nach gelb). Zur Verbesserung der Umschlagfarbe wird noch 0·75 ccm einer 0·001%igen Methylenblaulösung zugegeben (Umschlag nach grün) und mit 1/100 n Thoriumnitratlösung titriert.

Titrationswert b:

10 ccm der Lösung (das ist der im Kölbchen verbliebene Rest) werden mit 40 ccm reinstem, doppelt destilliertem Wasser quantitativ in das Erlenmeyer-Titrationskölbchen (Jenaer Glas) gespült und wie oben weiterbehandelt.

Für die Erstellung der beiden Titrationswerte a und b dient als Vergleich die Farbe, welche man erhält, wenn man 50 ccm reinstes, doppelt destilliertes Wasser wie vorbesprochen behandelt und mit 0·07 ccm der 1/100 n Thoriumnitratlösung nach schwach grauviolett (erster Umschlag) anfärbt.

Berechnung des Verbrauchswertes

Ballczo (1949) errechnet den Verbrauchswert x in Kubikzentimeter für die gesamte im 50 ccm-Meßkölbchen anwesende Fluormenge aus der Differenz der beiden ermittelten Titrationswerte a und b nach folgendem Schema:

$$\begin{aligned} a &= {}^4/_5\, x = a' + f \\ b &= {}^1/_5\, x = b' + f \\ \hline a - b &= {}^3/_5\, x = a' - b' \\ x &= {}^5/_3 \,.\, (a - b) \end{aligned}$$

a, b = praktischer Verbrauch in ccm
a', b' = theoretischer Verbrauch in ccm
x = Verbrauch für die zu bestimmende Gesamtmenge in ccm
f = Umschlagsintervall in ccm je Einzeltitration

Fluorgehalt = x . 190 Gamma F^-

Herstellung der 1/100 n Thoriumnitratlösung

Zur Bereitung einer 1/100 n Thoriumnitratlösung ist genau der vierhundertste Teil des Molekulargewichtes (1·3805 g $Th[NO_3]_4 \,.\, 4\,H_2O$ bei Verwendung des reinsten Salzes) erforderlich. 1 ccm einer derart bereiteten 1/100 n Thoriumnitratlösung entspricht daher genau 0·19 mg F^- = 190 Gamma F^-. Wichtig ist nur, daß die Titration äußerst langsam und unter stetem Umschwenken durchgeführt wird, da sonst vorzeitig aufscheinender Farblack im Sinne der Ausbleichreaktion nicht genügend rasch rückgebildet wird und derart einen verfrühten Titrationsendpunkt vortäuscht.

Berechnung des Analysenergebnisses

Aus dem Verbrauchswert x in Kubikzentimeter und dem Faktor der 1/100 n Thoriumnitratlösung kann unter Berücksichtigung des Leerlaufwertes der Gesamtfluorgehalt unschwer errechnet werden.

Analysengenauigkeit

Dieser Methodengang gestattet die Erfassung einer Fluormenge von 100 Gamma Fluor aufwärts mit einer Analysengenauigkeit von ± 5%.

Versuchsdurchführung

Als Versuchsobjekte dienten Blatt- und Nadelproben, die anläßlich einer Expertise in einem durch die örtlichen Verhältnisse besonders ausgeprägten Fluor-Rauchschadensgebiet ausgewählt wurden. Da die Pflanzenproben nach einem mehrere Stunden lang anhaltenden Regen entnommen wurden, schien es zunächst einmal interessant, festzustellen, ob sich auf den Blättern (Kirschen-, Flieder-, bzw. Birnbaumblätter), bzw. Fichtennadeln noch ein nennenswerter Staubbelag nachweisen ließ, zumal es sich bei fluorgeschädigten Pflanzen ja vielfach um eine Kombination von Aspirations- und Staubschäden handelt. Zu diesem Zwecke wurde die eine Hälfte der Proben so belassen, wie sie bei der Freilandsentnahme anfiel, der andere Teil der Muster hingegen wurde durch ganz kurzes Überbrausen mit bidestilliertem Wasser von etwa noch anhaftenden, bzw. unmittelbar vor der Probenahme neue hinzugekommenen Staubteilchen befreit. Diese in der schonendsten und sorgfältigsten Weise vorbereiteten, bzw abgespülten Pflanzenteile wurden auf Filtrierpapier aufgelegt und an der Luft abtrocknen gelassen. Die lufttrockenen Proben (gewaschen und nichtgewaschen) wurden dann in der bereits besprochenen Weise im Thermostaten (3 Tage bei 60° C) weiterbehandelt und nach einer fallweisen analysengemäßen Zergliederung (grüne und braune [nekrotische] Felder), bzw. letztlichen Zerkleinerung als Trockensubstanz im Sinne des Analysenganges zur Einwaage verwendet.

I. Bestimmung des Gesamtfluorgehaltes

In der nachstehenden tabellarischen Zusammenfassung finden sich in Kolonne 3 (nicht gewaschen) die Gesamtfluorwerte jener Probenanteile, die zum Zwecke der Erfassung eines etwaigen noch vorhandenen Staubbelages so belassen blieben, wie sie bei der Probeziehung im Freiland angefallen waren. In Kolonne 4 (gewaschen) ist jeweils jener Gesamtfluorgehalt in Prozenten angeführt, wie er den in schonender und sorgfältiger Weise abgespülten Pflanzenteilen auf Grund ihrer mikroanalytischen Fluorwertbestimmung zukommt. Die aus den korrespondierenden Werten (nicht gewaschen und gewaschen) sich ergebenden Differenzen als Ausdruck eines noch auf der Pflanze anzutreffenden Staubfilmes sind in Kolonne 5 vermerkt. Die Fluor-Differenzwerte in Prozenten ergeben nun eindeutig, daß durch einen ausreichenden Regenfall der den Pflanzen aufgelagerte Staubfilm auf einen Fluorwert (Differenzwert) herabgemindert werden kann, der unter Berücksichtigung der Analysengenauigkeit in den meisten Fällen nur mehr einem Bruchteil des Gesamtfluorgehaltes gleichkommt, zumal schon eine zeitlich ganz kurz bemessene künstliche Beregnung (Überbrausung) hinreicht,

Tabelle 1

Nummer	Art der Probe	% Fluor (nicht gewaschen)	% Fluor (gewaschen)	% Fluor (Differenzen)
1	Grüne Kirschenblätter	0·0326	0·0279	0·0047
2	Stark gebräunte Kirschenblätter	0·0404	0·0363	0·0041
3	Grüne Kirschenblätter	0·0291	0·0231	0·0060
4	Grüne Kirschenblätter	0·0350	0·0310	0·0040
5	Grüne Kirschenblätter	0·0287	0·0261	0·0026
6	Grüne Fliederblätter	0·0117	0·0089	0·0028
7	Grüne Kirschenblätter	0·0192	0·0184	0·0008
8	Grüne Fichtennadeln	0·0096	0·0091	0·0005
9	Grüne Kirschenblätter	0·0079	0·0053	0·0026
10	Grüne Fichtennadeln	0·0035	0·0024	0·0011
11	Rotbraune Fichtennadeln	0·0121	0·0119	0·0002
12	Stark gebräunte Birnbaumblätter	0·0392	0·0368	0·0024

um diese Fluordifferenzen als Restfilm zu erfassen. Es kann also mit Sicherheit erwartet werden, daß reichliche Niederschlagsmengen erfahrungsgemäß nicht nur den Transpirationsstrom günstig beeinflussen, sondern auch die Vegetation in nicht unbeträchtlichem Ausmaße von ihrem Staubbelag befreien und derart die Gefahr einer Fluorinfiltration in Auswirkung eines Staubschadens wesentlich herabsetzen.

II. Bestimmung des ätherlöslichen Fluoranteiles

Es ist eingangs schon erwähnt worden, daß die Bestimmung des Gesamtfluorgehaltes sowohl beim chronischen als auch beim akuten Rauchschaden die Depotsubstanz (CaF_2) einschließlich in Umsetzung begriffener Fluoranteile (KF) als rein anorganische Komponenten der pflanzlichen Fluoranreicherung erfaßt und daß beim akuten Rauchschaden in den Gesamtfluorwerten außerdem implicite jene Fluoranteile organischer Bindung enthalten sind, die sich aus den Umsetzungen nichtblockierten Fluorions mit den organischen Elementen der Zellstruktur zwangsläufig ableiten lassen. Es ist auch bereits darauf hingewiesen worden, daß dieser besondere Umstand der Eingliederung organisch gebundenen Fluors eine analytische Differenzierungsmöglichkeit ergibt, zumal ja die organischen Fluorverbindungen zum Unterschied von den anorganischen in organischen Lösungsmitteln (Äther) löslich sind.

Um nun die Bestimmung der ätherlöslichen Fluoranteile von gewaschenen Blattproben exakt durchführen zu können, war es zunächst einmal notwendig, die pflanzliche Trockensubstanz, wie sie im Rahmen des Analysenganges einwaagebereit anfällt, mit Äther zu extrahieren, um aus ihr die organischen Fluorverbindungen herauszulösen, bzw. zu entfernen. Zu diesem Zwecke wurden je nach den zu erwartenden Fluor-Gamma-Werten 1 bis 2 Gramm Trockensubstanz eingewogen und quantitativ in eine kleine Extraktionshülse (fluorgetestet) übergeführt. Die Ätherextraktion wurde in einem Halbmikro-Soxleth (Durchlaufmenge zirka 96 ccm in 8 Minuten) vorgenommen, so daß bei einer Extraktionsdauer von 1 Stunde zirka 750 ccm wasserfreien Äthers (p. a. Merck) die in der Halbmikro-Hülse deponierte und durch einen Wattebausch (fluorgetestet) verlustsicher abgeschlossene Einwaage passierten. Da die ätherlöslichen Fluoranteile aus der Differenz des Gesamtfluorgehaltes der pflanzlichen Trockensubstanz vor und nach der Ätherextraktion, also auf indirektem Wege unter Vernachlässigung des Extraktes, erstellt wurden, schien es zweckmäßig, dem Extraktionskölbchen eine kleine Menge eines wasserentziehenden Stoffes zuzusetzen (z. B. entwässertes Natriumsulfat), um die Äthervorlage schon als solche absolut wasserfrei zu gestalten. Nach Beendigung der Extraktion wurde die noch mit Watte verschlossene Hülse an der Luft trocknen gelassen, so daß es unschwer möglich war, den lufttrockenen Extraktionsrückstand im Rahmen des normalen Analysenganges (die Soxlethhülse wurde mit-

verascht) auf seinen um die organischen Fluorverbindungen verminderten Gesamtfluorgehalt zu untersuchen. Derart konnten aus der Differenz der Gesamtfluorgehaltswerte vor und nach der Ätherextraktion die organischen Fluorverbindungen, bzw. die ätherlöslichen Fluoranteile einwandfrei bestimmt werden.

Tabelle 2 führt in Spalte 3 die Gesamtfluorwerte der Pflanzenproben vor der Extraktion, wie sie auch in der Kolonne 4 der Tabelle 1 vermerkt sind. Spalte 4 enthält die Gesamtfluorwerte nach der Extraktion, also des Extraktionsrückstandes. In Spalte 5 sind die nach der indirekten Methode errechneten Fluor-Differenzen angeführt, wie sie den in Äther löslichen organischen Fluorverbindungen entsprechen. In horizontaler

Tabelle 2

Nummer	Art der Probe	% Fluor vor der Extraktion	% Fluor nach der Extraktion	% Fluor ± Differenzen
1	Grüne Kirschenblätter	0·0279	0·0284	0·0005
2	Stark gebräunte Kirschenblätter			
	Gesamt	0·0363	0·0259	0·0104
	Braun	0·0450	0·0288	0·0162
	Grün	0·0265	0·0245	0·0020
3	Grüne Kirschenblätter	0·0231	0·0239	0·0008
4	Grüne Kirschenblätter	0·0310	0·0301	0·0009
5	Grüne Kirschenblätter	0·0261	0·0268	0·0007
6	Grüne Fliederblätter	0·0089	0·0083	0·0006
7	Grüne Kirschenblätter	0·0184	0·0178	0·0006
9	Grüne Kirschenblätter	0·0053	0·0050	0·0003
12	Stark gebräunte Birnbaumblätter	0·0368	0·0371	0·0003

Reihung ist diesmal die Rubrik 3 (Probe 2) in „Gesamt" (Totalblatt), „Braun" (nekrotische Felder) und „Grün" (nicht verfärbte Anteile) aufgegliedert. Aus den Fluordifferenzen ist nun ersichtlich, daß alle Blattproben (1, 3 bis 7, 9 und 12) mit Ausnahme von Muster 2 praktisch keine ätherlöslichen Fluorwerte aufweisen, zumal die Fluoranteile zwischen 0·0003—0·0009% F (± Differenzen) durchwegs in den Bereich der mit ±5% ermittelten Analysengenauigkeit eingeordnet werden können. Hingegen weist die Blattprobe 2 in der Aufgliederung ihrer „Gesamt"-Fluor-Differenz (0·0104% F) im nekrotischen Felde einen beträchtlichen Gehalt an ätherlöslichen organischen Fluorverbindungen auf (0·0162% F), der in die unmittelbar anschließenden grünen Blattanteile (0·0020% F) analytisch nachweisbar ausstrahlt.

Die Schlußfolgerungen, die sich aus diesen analytischen Ergebnissen ableiten lassen, sind ebenso einfach wie interessant. Der Gesamtfluorgehalt der grünen Blattmuster (1, 3 bis 7 und 9) ist zur Gänze als ätherunlösliches anorganisches Fluordepot aufzufassen und die grünen Blattproben demnach als im Zustandsbilde eines chronischen Rauchschadens befindlich zu betrachten. Die stark gebräunten Birnbaumblätter (Probe 12) mit einem Gehalt an ätherlöslichem Fluor von nur 0·0003% F (— Differenz) sind derart niemals als akut rauchgeschädigt anzusehen, sondern ebenfalls nur als mit einem chronischen Rauchschaden behaftet zu bezeichnen. Ihre Bräunung kann daher nur schwer als eine durch Rauchgase hervorgerufene Verbrennung schlechthin aufgefaßt werden, sondern wird vielmehr im Blickfelde einer durch die Umformung der Chloroplasten bedingten Stoffwechselstörung, bzw. einer parasitären Erkrankung zu suchen sein. Nur die sattbraunen nekrotischen Felder von Muster 2 mit ihrem bedeutenden Gehalt an ätherlöslichem Fluor (0·0162% F) geben dem gesamten Blattmuster das Gepräge eines akuten Rauchschadens, der auch bis in die benachbarten grünen Felder hinein (0·0020% F) ausstrahlt.

Die Bestimmung des ätherlöslichen Fluors und somit der in der pflanzlichen Zelle anwesenden organischen Fluorverbindungen stellt einen ebenso einfachen wie exakten Methodengang dar, um im Rahmen der Ermittlung von Gesamtfluorwerten, bzw. ihrer Differenzen den Fluoranteil jener organischen Fluorverbindungen festzulegen, die sich aus den Umsetzungen nichtblockierten Fluorions mit den organischen Elementen der Zellstruktur als wesentliches analytisches Merkmal eines akuten Rauchschadens zwangsläufig ableiten lassen.

III. Bestimmung des wasserlöslichen Fluoranteiles

Der Zielsetzung, in der pflanzlichen Trockensubstanz auch die wasserlöslichen Fluoranteile bestimmen zu wollen, lag die Erwägung zugrunde, daß einerseits die in der pflanzlichen Zelle depotmäßig abgesetzten anorganischen Fluorverbindungen, vornehmlich Calciumfluorid,

in Wasser schwer löslich sind, anderseits wieder über die Wasserlöslichkeit des gleichfalls im Bereiche der Zelle fallweise anzutreffenden organisch gebundenen Fluors irgendwelche Erkenntnisse in der Literatur bisher nicht vorliegen. Es schien daher eine reizvolle Aufgabe, feststellen zu wollen, ob die Löslichkeitsverhältnisse der intrazellulär vorhandenen, bzw. gebundenen organischen Fluorkomplexe jene der anorganischen Depotsubstanz unter- oder überschreiten. Da 100 g Wasser bei einer Temperatur zwischen 18 und 25 Graden Celsius 1·5 mal 10^{-3} g (1500 Gamma) CaF_2 lösen und beim später abgehandelten Löslichkeitsversuch 10 g bidestillierten Wassers verwendet wurden, müßte von vornherein mit einer ausgeschwemmten Fluormenge von ungefähr 72 Gamma F (entsprechend 150 Gamma CaF_2) gerechnet werden. Würden nun die ebenfalls nach der indirekten Methode erstellten Wasserlöslichkeitswerte Fluordifferenzen von über 72 Gamma F ergeben, so könnten diese Überwerte nur in der Wasserlöslichkeit vornehmlich der organischen Fluorverbindungen ihre Erklärung finden. Sollte hingegen die theoretisch vorausgesehene 72-Gamma-Fluorgrenze analytisch gar nicht erreicht werden, so würde dieser Umstand unter Beweis stellen, daß die organischen Fluorverbindungen in Wasser ebenso schwer löslich sind wie die anorganischen und daß schließlich das anorganische Fluordepot, in erster Linie also das Calciumfluorid, in einer Form „maskiert" sein muß (Feigl, 1931 und 1949), die eine wesentliche Ausschwemmung unter den vorauszusehenden physikochemischen Bedingungen gar nicht gestattet.

Der analytische Methodengang, um die wasserlöslichen Fluoranteile einwandfrei bestimmen zu können, ist denkbar einfach. In einem entsprechend großen Wägegläschen, dessen Fassungsvermögen so beschaffen sein muß, daß es sowohl 10 ccm Wasser als auch 1—2 Gramm pflanzliche Trockensubstanz aufnehmen kann, werden 10 ccm bidestilliertes Wasser und 1—2 Gramm Einwaage (Pflanzenprobe) mit einem kleinen Glasstab solange gut vermengt, bis das vollständig durchfeuchtete Probegut sich im Zustande beginnender Quellung befindet. Hierauf wird das Wägegläschen verschlossen, um ein Verdunsten des Wassers zu verhindern. Nach 24 Stunden langem Stehen (20° C) wird das Probegut quantitativ auf ein in einem analytischen Trichter vorbereitetes 9 cm Blaubandfilter (fluorgetestet) gebracht und solange mit bidestilliertem Wasser nachgespült, bzw. gewaschen, bis das abgelaufene Filtrat ebenfalls 10 ccm beträgt, so daß die anfänglich zugesetzte Menge von 10 ccm bidestillierten Wassers wieder als ausgeschwemmt betrachtet werden kann und mit ihr jene Gamma-Fluorwerte, die im Sinne der vorstehend erörterten Problemstellung mit 72 Gamma Fluor vermutet werden könnten. Das Filter wird nun mit dem feuchten Probegut in eine Platinschale gebracht und dortselbst mit der Pflanzensubstanz gemäß den Vorschriften des Analysenganges alkalinisiert, getrocknet, verascht und die Aschensubstanz

letztlich auf ihren Fluorgehalt untersucht. Tabelle 3 bringt nun die im Rahmen dieser Versuchsreihe angefallenen Löslichkeitswerte (Differenzen).

Tabelle 3 enthält in Kolonne 3 die Gesamtfluorwerte der Pflanzenproben vor der Extraktion mit bidestilliertem Wasser (siehe auch Tabelle 1, Kolonne 4 und Tabelle 2, Kolonne 3). Kolonne 4 bringt die Gesamtfluorwerte nach dem Löslichkeitsversuch, also nach der Extraktion. In Kolonne 5 sind wieder die nach der indirekten Methode errechneten Fluor-Differenzen in Prozenten angeführt (0·0001% F = 1 Gamma Fluor bei 1 g Einwaage), wie sie den in bidestilliertem Wasser löslichen anorganischen und organischen Fluorverbindungen entsprechen. Rubrik 3 (Probe 2) ist wieder in „Gesamt" (Totalblatt), „Braun" (nekrotische Fel-

Tabelle 3

Nummer	Art der Probe	% Fluor vor der Extraktion	% Fluor nach der Extraktion	% Fluor ± Differenzen
1	Grüne Kirschenblätter	0·0279	0·0280	0·0001
2	Stark gebräunte Kirschenblätter			
	Gesamt	0·0363	0·0347	0·0016
	Braun	0·0450	0·0407	0·0043
	Grün	0·0265	0·0257	0·0008
3	Grüne Kirschenblätter	0·0231	0·0237	0·0006
4	Grüne Kirschenblätter	0·0310	0·0297	0·0013
5	Grüne Kirschenblätter	0·0261	0·0271	0·0010
6	Grüne Fliederblätter	0·0089	0·0079	0·0010
7	Grüne Kirschenblätter	0·0184	0·0188	0·0004
9	Grüne Kirschenblätter	0·0053	0·0052	0·0001
12	Stark gebräunte Birnbaumblätter	0·0368	0·0357	0·0011

der) und „Grün" (nicht verfärbte Anteile) aufgegliedert. Aus den Fluor-Differenzen (± Differenzen) ist zunächst einmal ersichtlich, daß die 72-Camma-Fluorgrenze praktisch nirgends erreicht wird. Daraus läßt sich sofort die Schlußfolgerung ableiten, daß die organischen Fluorverbindungen (Probe 2) in Wasser ebenso schwer löslich zu sein scheinen wie die anorganischen. Die „Maskierung" des anorganischen Fluordepots (CaF_2) dürfte doch in irgend einer Form vorhanden sein, so daß eine wesentliche Ausschwemmung von Fluorionen nicht stattfinden kann. Interessant ist schließlich, daß der höchste wasserlösliche Fluorwert im Bereich der nekrotischen Felder (Probe 2) anzutreffen ist (0·0043% F), also dort, wo auch der ätherlösliche Fluorwert ein Maximum erreichte. Dieser Umstand würde dafür sprechen, daß die Ausschwemmungstendenz der organischen Fluorverbindungen in vermutlicher Ermangelung einer besonderen „Maskierungsmöglichkeit" größer ist als bei den anorganischen, die bei vielleicht gleich großer Löslichkeit in Wasser intrazellulär mehr komplexgebunden aufscheinen könnten.

Das Fluor in der Zelle

Aus den bisher abgehandelten theoretischen Überlegungen und analytischen Erkenntnissen ist klar ersichtlich, daß das für die Pflanze nach außen hin visuell nicht aufscheinende Krankheitsbild des chronischen Rauchschadens mit einem ausreichenden Nachschub an Calciumionen untrennbar verbunden ist und daß in dem Augenblick, wo der pflanzlichen Zelle zum Zwecke ihrer Fluor-Blockierungstendenzen nur ungenügende Mengen an Calciumionen zugeführt werden, eine Störung im Aufbau der Chloroplasten zu erwarten steht, ein Rückläufigwerden der Chlorophyllproduktion mit jenen ersten symptomatischen Anzeichen der Vergilbung und Verfärbung, die sich in der Folge dann über alle Farbennuancierungen und Zwischenstufen der Nekrose bis zum satten Rotbraun eines völlig nekrotisierten Gewebes als Zustandsbild des akuten Rauchschadens entwickeln. Nach den geschilderten zellphysiologischen Besonderheiten sowohl des chronischen als auch des akuten Fluor-Rauchschadens ist in beiden Fällen vornehmlich das Calciumfluorid einschließlich in Umsetzung begriffener Fluoranteile als anorganische Komponente der pflanzlichen Fluoranreicherung aufzufassen. Das bei der analytischen Auswertung des akuten Rauchschadens aufscheinende organisch gebundene Fluor hingegen leitet sich von jenen organischen Fluorverbindungen ab, die aus den Umsetzungen nichtblockierten Fluorions mit den organischen Elementen der Zellstruktur hervorgehen. Es schien nun ebenso interessant wie aufschlußreich, unter Berücksichtigung der auf mikroanalytischem Wege ermittelten Gesamtfluorgehaltswerte feststellen, bzw. errechnen zu wollen, innerhalb welcher Größenordnung das zellulare Fluordepot gleitend sich bewegt und bei welchem Fluorgehalt der pflanzlichen Zelle die Auflockerung des

Gefüges der Chloroplasten und somit der Übergang vom chronischen zum akuten Fluor-Rauchschaden zu erwarten steht.

In seinem Lehrbuch der Pflanzenanatomie berichtet Molisch (1922), daß der Durchmesser der meisten Parenchymzellen ungefähr zwischen 15 und 70 μ schwankt. Nimmt man nun der Einfachheit halber für die Zellendimensionen einen Mittelwert von 40 μ = 0·04 mm an, so errechnet sich demgemäß die Zellengrundfläche mit 0·0016 Quadratmillimeter. Der Rauminhalt einer derartigen einfacherweise kubisch gedachten Zelle würde demgemäß 0·000064 Kubikmillimeter betragen. In der Folge würde dann 1 cm² = 100 mm² Blattfläche rund 62.500 (100/0·0016) Zellen-Grundflächen entsprechen. Bei der Annahme einer mittleren Blattdicke von 0·5 mm würden sich im Bereiche der vertikalen Zellschichtung 12·5 (0·5/0·04) Zellverbände ergeben, so daß der Zelleninhalt von 1 cm² Blattsubstanz mit rund 800.000 Zellen zu veranschlagen wäre. Wenn man nun eine bestimmte Einwaage einer im Sinne des Analysenganges vorbereiten und in mehr oder minder millimetergroße Partikelchen zerkleinerten pflanzlichen Trockensubstanz auf einem Millimeterpapier mit großer Sorgfalt mosaikartig zusammensetzt, so ergibt sich eine nach flächenhaften Ausmaßen künstlich rekonstruierte Blattsubstanz, die in Auswirkung der Größe ihres mikroanalytisch erfaßten Gesamtfluorgehaltes und unter Berücksichtigung des vorstehend je Quadratzentimeter Blattmasse mit rund 800.000 Zellen errechneten Zelleninhaltes in der Folge dann unschwer auf ihr zellulares Fluordepot untersucht werden kann. Ein einfaches Beispiel (Probe 1) soll nun den rechnerischen Vorgang dieser Fluorwertermittlung je Zelle näher erläutern:

Fluorwertbestimmung je Zelle (Probe 1).

Einwaage (pflanzliche Trockensubstanz) : 0·2000 g.

Flächenausmaß (auf dem Millimeterpapier abgetastet) : 30·89 cm².

Gesamtfluorgehalt (auf 0·2000 g Einwaage bezogen, 279·5) : 55·80 Gamma Fluor.

Gesamtfluorgehalt (auf 1 cm² bezogen, 55·80/30·89) : 1·81 Gamma Fluor.

Fluorgehalt je Zelle (1·81/800.000) : 0·0000022 Gamma Fluor (2·2 mal 10^{-6} γ F).

Die nachfolgende Tabelle 4 bringt nun eine Übersicht der zellularen Fluorwertbestimmungen.

In der nachstehenden tabellarischen Zusammenfassung ist in Kolonne 3 jeweils jener Gesamtfluorgehalt in Prozenten angeführt (0·0001% F = 1 Gamma Fluor bei 1 g Einwaage), wie er den in schonender und sorgfältiger Weise abgespülten Pflanzenteilen auf Grund ihrer mikroanalytischen Fluorwertbestimmung zukommt. Wie aus dem Berechnungsbeispiel von Probe 1 hervorgeht, lassen sich aus den in der Kolonne 3 vermerkten Fluor-Prozenten, bzw. daraus abzuleitenden Gamma-Fluor-

Tabelle 4

Nummer	Art der Probe	Insgesamt aspirierte, bzw. infiltrierte Fluormenge in % Fluor	Je cm² Blattfläche aspirierte, bzw. infiltrierte Fluormenge in Gamma-Fluor	Je Blattzelle aspirierte, bzw. infiltrierte Fluormenge in Gamma-Fluor*)
1	Grüne Kirschenblätter	0·0279	1·81	0·0000022
2	Stark gebräunte Kirschenblätter			
	Gesamt	0·0363	2·42	0·0000030
	Braun	0·0450	3·21	0·0000040
	Grün	0·0265	1·66	0·0000020
3	Grüne Kirschenblätter	0·0231	1·57	0·0000019
4	Grüne Kirschenblätter	0·0310	2·04	0·0000026
5	Grüne Kirschenblätter	0·0261	1·83	0·0000022
6	Grüne Fliederblätter	0·0089	1·01	0·0000012
7	Grüne Kirschenblätter	0·0184	1·21	0·0000015
9	Grüne Kirschenblätter	0·0053	0·46	0·0000006
12	Stark gebräunte Birnbaumblätter	0·0368	3·27	0·0000040

*) Die Werte beziehen sich auf das Trockensubstanz-Mosaikblatt und sind im Verhältnis zum Naturblatt im Ausmaße des Schrumpfungsquotienten etwas überhöht.

Werten unschwer die auf eine bestimmte Einwaage (0·2000 g) bezogenen Fluorgehalte errechnen. Da durch die auf dem Millimeterpapier erfolgte flächenhafte Fixierung des aus 0·2000 g Einwaage rekonstruierten Mosaikblattes dessen Flächenausmaß in Quadratmillimetern genau bekannt ist, kann der Gesamtfluorgehalt je Quadratzentimeter Blattsubstanz leicht bestimmt werden. Diese Werte sind in Kolonne 4 festgehalten. Aus diesen pro Quadratzentimeter Blattfläche aspirierten, bzw. infiltrierten Gamma-Fluormengen lassen sich wieder unter Berücksichtigung des je Quadratzentimeter Blattsubstanz mit rund 800.000 Zellen zu veranschlagenden Zelleninhaltes die je Blattzelle sowohl anorganisch als auch organisch verankerten Fluormengen in Gamma Fluor errechnen. Diese Gesamt-Fluordepots sind in der Kolonne 5 zusammengestellt. Bei Betrachtung dieser zellularen Depotmengen fällt zunächst einmal auf, daß sich alle Fluorwerte in den Bereich einer Zehnerpotenz, größenordnungsmäßig also zwischen 10^{-6} und 10^{-5} Gamma Fluor, einreihen lassen. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß das zellphysiologische Zustandsbild sowohl des chronischen als auch des akuten Fluor-Rauchschadens zwischen den Extremwerten dieser Zehnerpotenz gleitend verlagert ist. Gleitend deshalb, weil die chronischen Fluorwerte schon bei 0·6 mal 10^{-6} Gamma Fluor beginnen (Probe 9), um über alle Zwischenstufen der Anreicherung (1·2 — 1·5 — 1·9 — 2·0 — 2·2 — 2·6 mal 10^{-6} Gamma Fluor) letztlich bei einem chronischen Höchstwert von 4·0 mal 10^{-6} Gamma Fluor (Probe 12) zu enden. Denn auch diese stark gebräunten Birnbaumblätter (Probe 12) sind in Ermangelung eines ätherlöslichen Fluorgehaltes als mit einem rein anorganischen Fluordepot ausgestattet zu betrachten und das satte Rotbraun ihres nekrotischen Gewebes ist demgemäß nicht einem plötzlichen akuten Fluorüberfall sondern einer durch besondere zellphysiologische Momente ausgelösten Stoffwechselstörung, bzw. einer parasitären Erkrankung anzulasten. Es ist eingangs ausdrücklich vermerkt worden, daß das Schadensbild des chronischen Fluor-Rauchschadens immer dann auftritt, wenn die Aspiration, bzw. Einschwemmung des Fluorions in Auswirkung milder temporärer Impulse zustandekommt, also in Form einer allmählichen gestuften Anreicherung, die dem jeweiligen Aufnahmevermögen (Abfangvermögen!) der pflanzlichen Zelle physiologisch angeglichen ist. Das vorzitierte Beispiel der Probe 12 nun kann in Anbetracht des analytischen Höchstwertes von 4·0 mal 10^{-6} Gamma Fluor bei gleichzeitigem Ausfall ätherlöslicher Fluorverbindungen als untrüglicher Beweis der in dieser Abhandlung entwickelten Blockierungstheorie gewertet werden.

Gleich zu Beginn dieser Arbeit ist erwähnt worden, es sei vorderhand unverständlich, daß Pflanzungen gleicher Sorte, gleichen Alters und gleich gesunder Herkunft auf die Schadenseinflüsse eines Rauchgases in so verschiedenartiger Weise reagieren können, so daß z. B. ein

durch ein Rauchschadensbild gekennzeichneter Baum schon nach Jahresfrist wieder als völlig gesunder und scheinbar vollwertiger Teil des Bestandes bezeichnet werden muß, zumal an seinen Blättern keine Spur einer pathologischen Verfärbung mehr zu erkennen ist. Ein sinnfälliges Beispiel für diesen Fall liefert uns die Probe 6. Die saftig grünen Fliederblätter (Probe 6) ergaben einen Gesamtfluorgehalt von 0·0089% F und einen im Bereiche der Analysengenauigkeit liegenden ätherlöslichen Fluoranteil von 0·0006% F. Die Blätter des gleichen Fliederstrauches wiesen aber ein Jahr zuvor bei starker Braunfärbung einen Fluorgehalt von 0·0237% F auf. Dieser Fall zeigt nun augenscheinlich, wie sich von einer Vegetationsperiode zur anderen die Verhältnisse grundlegend ändern können, zumal die milden und physiologisch jeweils ausgeglichenen Fluorinfiltrationen der einen Vegetationsperiode nach außen hin unsichtbar überstanden wurden, während der Fluorüberfall des vorhergehenden Jahres deutliche Zeichen einer Nekrose (Korrosionen) zurückließ. Dieser Umstand ist aber für den Lebensablauf der Pflanze nur trostvoll zu werten, da sie in ihrem Immunitätsstreben keineswegs müde zu werden oder gar zu erlahmen braucht. Befreit sie doch der herbstliche Laubfall von allen belastenden Fluordepots, um ihr solcherart im darauffolgenden Frühjahr wieder die ganz große Chance eines fluorfreien Erwachens zu sichern, damit sie dann mit der Lebendigkeit ihres Transpirationsstromes, der Größe ihrer „Abfangbereitschaft" und somit der ganzen Allgewalt ihrer „Resistenz" den neuerlich auf sie einstürmenden Rauchgasattacken gebührend Widerstand zu leisten vermag. Der Fall dieser Fliederproben lehrt aber noch mehr. Er zeigt, daß eine Fluoraufnahme durch den Boden, wenn sie überhaupt gegeben war, höchstens in gänzlich zu vernachlässigenden Anteilen, also in Spuren, stattgefunden haben mag, zumal ja die Blockierungstendenz für das Wurzelsystem ebenso im Bereich der Notwendigkeit gelegen ist wie für die Leitungsbahnen. Ein Boden aber, der den Kalkbedürfnissen einer in einer Fluor-Rauchgaszone lebenden Pflanze nicht entspricht, ist außerstande dem Calciumionen-Anspruch ihres Transpirationsstromes zu genügen, zumal ein nicht unwesentlicher Anteil seiner alkalinisierenden, bzw. calcinierenden Komponente zur Überführung des auch auf ihn aus der fluorhältigen Atmosphäre vornehmlich in Form gasförmiger, bzw. wasserlöslicher Fluorverbindungen abgesetzten einfachen und komplexen Fluorions in Calciumfluorid verwendet wird. Aus alldem ergibt sich aber auch, daß ein in Bezug auf seinen Kalkgehalt allzeit vollwertiger Boden bei gleichzeitig ausreichenden Niederschlägen die sicherste Gewähr zur Verhütung eines akuten Fluor-Rauchschadens bietet.

Zum Abschluß wären noch zwei Fragen zu beantworten. Welcher Abschnitt der Vegetationsperiode scheint für die Zeit der Probeentnahme als der günstigste? Und hat es im Blickfelde aller abgehandelten Erwägungen überhaupt noch einen Sinn, von einem chronischen Rauch-

schaden zu sprechen? Die erste Fragestellung ist leicht zu beantworten. Die Zeit des Spätsommers, wo die Natur mit der ganzen Kraft ihrer Reife am Höhepunkt vegetativer Entfaltung angelangt ist, scheint für die freilandsmäßige Musterziehung die beste, zumal gerade in jenem Abschnitt, nur mehr kurze Zeit vor dem herbstlichen Laubfall, die Gesamtfluordepots in den Blättern zu maximaler Größe gelangt sind und derart dem Analytiker das vollendete Bild chemischer Umsetzung präsentieren. Schwieriger hingegen ist die Beantwortung der zweiten Frage. Bisher war es nämlich üblich, den Erkenntnissen des Schrifttums entsprechend, die markante Trennungslinie eines Schwellenwertes der Fluorinfiltration im Bereiche eines Fluorgehaltes von 1 mal 10^{-2}% F = 0·01% F zu suchen, zumal Fluorwerte unterhalb dieser Größenordnung angenommenermaßen einen eindeutigen Schluß auf eine Rauchgasschädigung exakterweise nicht mehr zuließen. Der Verfasser meint nun, daß auf Grund der abgehandelten Forschungsergebnisse dieser Schwellenwert nicht mehr so ganz zurecht bestünde und daß das Zustandsbild eines akuten Fluor-Rauchschadens erst dort beginnt, wo der chronische Rauchschaden aufhöre, dort nämlich, wo der Verfall der Chloroplasten einsetzt und mit ihm das symptomatische Auftreten von Nekroseinseln (Korrosionen) manifest wird. Diese markante Trennungslinie eines Schwellenwertes der Fluorinfiltration, so wie sie der Verfasser sieht, scheint nun im Bereiche eines zellularen Fluordepots von etwa 4·0 mal 10^{-6} Gamma Fluor gelegen zu sein, größenordnungsmäßig also ungefähr in der Mitte zwischen den Extremwerten der Zehnerpotenz, somit zwischen 10^{-6} und 10^{-5} Gamma Fluor. **Es wird sich also in Hinkunft empfehlen, dem chronischen Fluor-Rauchschaden die ganze depotmäßige Entwicklungsbreite vorzubehalten, die dort beginnt, wo die Erfassungsgrenze, bzw. Analysengenauigkeit des mikrochemischen Methodenganges den ersten quantitativen Fluornachweis zuläßt und dort aufhört, wo der analytisch ermittelte Gesamtfluorgehalt mit dem Aufscheinen der ersten Nekroseinseln, bzw. dem analytischen Merkmal der ätherlöslichen Fluoranteile, also mit dem Zustandsbilde des akuten Rauchschadens, zusammenfällt. Was zwischen diesen Extremwerten einer Fluoranreicherung vornehmlich im saftiggrünen Blatt gelegen ist, soll zur Gänze dem Bereiche des chronischen Rauchschadens zugeordnet gelten.**

Zusammenfassung

Es wurde versucht, das Zustandsbild des unsichtbaren (chronischen) Fluor-Rauchschadens aus einer der pflanzlichen Zelle eigenen Blockierungstendenz heraus zu erklären und unter Anwendung eines vereinfachten mikroanalytischen Methodenganges eine Differenzierung des Gesamtfluorgehaltes pflanzlicher Trockensubstanz in anorganische und organische (ätherlösliche) Fluoranteile durchzuführen. Die zellularen Gesamtfluordepots konnten größenordnungsmäßig als zwischen 10^{-4} und 10^{-5} Gamma Fluor gelegen gefunden werden.

Summary

Fumes which contain fluorine compoudns cause damages on plants. These tests show that the plants absorbe fluorine in anorganic and in organic form. The author developed an microanalytical method for estimating the anorganic and the organic compounds in the plants.

Literaturnachweis

de Ong, E. (1946): Injury to apricot leaves from fluorine deposit. Phytopathology, Lancaster, **36,** No. 6, 469—471.

Miller, V., Johnson, F., Allmendinger, D. (1948): Fluorine analysis of italian prune foliage affected by marginal scorch. Phytopathology, Lancaster, Pa, **38,** 30—37.

Wieler, A. (1933): Über akute und chronische Rauchschäden. Z. f. Pflanzenkrankheiten (Pflanzenpathologie) u. Pflanzenschutz, Stuttgart, **43,** Heft 10, 594—620.

Iljin, W. (1948): Der biochemische Typus der Pflanzen und die Diagnose der Krankheit. Planta, Berlin, **35,** Heft 5/6, 701—749.

Churchill, H., Rowley, R., Martin, L. (1948): Fluorine content of certain vegetation in a Werstern Pennsylvania area. Analytic. Chem. Easton, Pa., **20,** No. 1, 69—71.

Bredemann, G. (1951): Biochemie und Physiologie des Fluors und der industriellen Fluor-Rauchschäden. Akademie-Verlag, Berlin.

Reckendorfer, P. (1951): Die Bestimmung von Fluor in rauchgeschädigten Pflanzen. Pflanzenschutzberichte. **VI,** Heft 7/8, 113—124.

Reckendorfer, P. (1947): Immunisierung als Folge von Schädlingsbekämpfung. Ein mikrochemischer Beitrag zur Kenntnis des „eingeschwemmten" Kupfers. Pflanzenschutzberichte, **I,** Heft 5/6, 65—81.

D'Ans, J. u. Lax, E. (1943): Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer Verlag, Berlin.

Paech, K. (1950): Biochemie und Physiologie der secundären Pflanzenstoffe. Springer Verlag, Berlin.

Ballczo, H. (1949): Beitrag zur Analytik des Fluors mit besonderer Berücksichtigung des Fluorgehaltes in Mineralwässern. Österreichische Chemikerzeitung, **50,** 146.

Ballczo, H. u. Kaufmann, O. (1951): Mikromaßanalytische Bestimmung des Fluorions. Mikrochemie, **38,** Heft 3, 237—257.

Ballczo, H. u. Kaufmann, O. (1952): Die Bestimmung des Fluorgehaltes von Heuproben aus rauchgasgeschädigtem Gebiet. Mikrochemie, **39,** Heft 1, 9—12.

Feigl, F. (1931): Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig.

Feigl, F. (1949): Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. New York: Academic Press.

Molisch. H. (1922): Anatomie der Pflanze. Verlag G. Fischer, Jena.

(Aus der Bundesanstalt für Pflanzenschutz, Wien)

Zur statistischen Auswertung von Versuchen mit Herbiziden

Von
Hans Wenzl.

In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung beschäftigten sich Muzik, Luvisi und Cruzado (1952) mit der statistischen Auswertung von Versuchen über Unkrautvertilgungsmittel.

Die Erfassung der Ergebnisse auf den nur etwa 90×90 cm großen Parzellen erfolgt mittels eines in 36 (6×6) Quadrate unterteilten Rahmens, der in der Mitte der Parzellen aufgelegt wird. Es wird die Zahl der Quadrate ausgezählt, in welchen sich zumindest ein Blatt der Unkrautpflanze vorfindet. Den unbehandelten Kontrollparzellen kommt im allgemeinen bei gleichmäßigem und stärkerem Auftreten des Unkrautes der Wert 36 zu, die behandelten Parzellen haben abgestufte Werte von 36 bis 0, je nach Wirksamkeit des Mittels.

Die vorteilhaft nach der Methode der lateinischen Quadrate angelegten Versuche werden von den Verff. varianzanalytisch auszuwerten gesucht, ein Vorhaben, das jedoch unstatthaft ist, da weder bei dem wiedergegebenen Versuchsmaterial noch in anderen derartig angelegten und ausgewerteten Versuchen die Voraussetzung für eine direkte varianzanalytische Bearbeitung gegeben ist: Mittelwerte und Streuungen sind nämlich voneinander nicht unabhängig; während die Werte 36 und 0 die Streuung null haben, steigt diese bei den Zwischenwerten (der Mittelwerte) allmählich an, um dann wieder abzufallen. Die Errechnung einer kleinsten gesicherten Differenz, als einfacher Maßstab zur Beurteilung der Versuche ist daher im allgemeinen ohne Transformation nicht möglich, bzw. führt zu unrichtigen und unbrauchbaren Werten- wie bereits für ähnliche Fälle an anderer Stelle näher dargelegt wurde (Wenzl, 1952).

Da das durch die Art der Auszählung vereinfachte Verfahren sehr ansprechend ist und dadurch die einfache und elegante direkte varianzanalytische Auswertung umso bestechender wirkt, muß mit allem Nachdruck auf die der Anwendung der Varianzanalyse gesteckten Grenzen hingewiesen werden. Wenngleich in der zitierten Veröffentlichung keine grobe Mißdeutung von Versuchsergebnissen zustandekommt, ist diese Gefahr in anderen Fällen gegeben.

Muzik, T. J., Luvisi, G. W. und Cruzado, H. J. (1952): A Method for statistical evaluation of new Herbicides. Agronomy Journal **44**, 91—92.

Wenzl, H. (1952): Die Anwendung statistischer Prüfverfahren in Pflanzenschutzversuchen. Ztschr. f. Pflanzenkrankheiten u. Pflanzenschutz **59**, 26—38.

Referate

Lindquist (A. W.), Roth (A. R.), Yates (W. W.) & Hoffmann (R. A.): **Use of Radioactive Tracers in Studies of Penetration and Metabolism of DDT in House Flies. (Gebrauch radioaktiver Markierungsstoffe in Studien über das Eindringen und die Umsetzung von DDT in Hausfliegen.)** J. Econ. Entom. **44**, 1951, 167—172.

Mit Kohlensäure anästhesierte Fliegen wurden dorsal mit Azetonlösungen von radioaktivem DDT behandelt, um das Eindringen des Insektizides durch die Kutikula resistenter Fliegen zu studieren. Nach der Applikation von 15 Mikrogramm DDT per Fliege wurden tote und überlebende Fliegen zuerst mit Azeton gewaschen, um das außen anhaftende DDT zu entfernen und dann mit Azeton extrahiert. DDT wurde in den Waschflüssigkeiten und Extrakten auf Grund der Radioaktivität mit Hilfe des Geigerzählers bestimmt. An den überlebenden Fliegen wurden 78% des applizierten DDT wieder gefunden, davon 18% im Extrakt und 82% in der Waschflüssigkeit; die Zahlen für abgetötete Fliegen lauten 88%, bzw. 17 und 83%. Die Extrakte wurden ferner an Moskitolarven biologisch getestet. Es zeigte sich, daß 63% des gesamten von überlebenden Fliegen absorbierten DDT detoxifiziert waren. In den toten Fliegen waren 71% des DDT zu Metaboliten umgewandelt. In nichtresistenten Fliegen erwiesen sich 31—71% des eingedrungenen DDT als entgiftet. F. Beran

Smith (F.) & Fulton (R. A.): **Two spotted spider mite resistent to Aerosols. (Die Resistenz der Roten Spinne gegen Aerosole).** Journ. econ. Ent. **44**, 1951, 229—233.

Im Jahre 1948 wurde erstmalig Parathion in der Praxis zur Bekämpfung von Tetranychus bimaculatus, Harvey, angewandt und schon im Frühjahr 1949 konnten in 3 von 33 durchsuchten Gewächshäusern resistente Milbenstämme aufgefunden werden. Einige Zeit später wurden weitere resistente Milben festgestellt, die nachweislich Abkömmlinge der drei genannten Stämme waren. 1950 konnte man bereits eine weite Verbreitung der resistenten Stämme wahrnehmen. Die Widerstandsfähigkeit der Milben gegen Parathion ging auch dann nicht verloren, wenn sie 10 Monate hindurch an Rose, Bohne oder 11 anderen Kulturpflanzen gehalten wurden. Es scheint, daß die resistenten Milbenstämme homozygot sind, da die Nachkommen durch 20 bis 25 Generationen die gleiche Resistenz beibehielten. Mit Tetraäthyldithiopyrophosphat, Octamethylpyrophosphoramid (Pestox III H) und p-Chlorphenyl-p-Chlorbenzolsulfonat konnten die resistenten Stämme am besten abgetötet werden. Morphologisch unterschieden sich die resistenten Stämme nicht von Normalstämmen. H. Böhm

Haine (E.): **Studien zur Biologie des Zuckerrübenrüßlers (Tanymecus palliatus F.).** Anz. f. Schädlingsk. **25**, 1952, 36—41.

T. palliatus kommt in ganz Europa, ferner bis Westsibirien und in Anatolien vor; die Hauptverbreitungsgebiete liegen jedoch in Rußland und Südost-Europa. Bei Bonn kam es 1948—1950 zu einer Massenvermehrung an Zuckerrübe und Apfel. Bei der Bekämpfung versagte Gesarol, eine Mischbrühe aus Bleiarseniat 4% und E 605 forte 0·05% (zweimalige Spritzung im Abstand von 14 Tagen) wirkte durchschlagend. In Laborversuchen wurden von 85 Pflanzenarten (landwirtschaftliche Nutzpflanzen, Beerenfrüchte, Stein- und Kernobst, Waldbäume und Sträucher, Unkräuter) nur 11·8% vollständig gemieden. Durch Befressen

von Brombeere, Pappel, Stieleiche und Ackerstiefmütterchen werden die Käfer möglicherweise tödlich geschädigt. Die bevorzugten Fraßpflanzen förderten die Eiablage, die teils oder gänzlich gemiedenen Pflanzen schränkten sie ein oder unterbanden sie vollkommen. O. Schreier

Hahmann (K) und Müller (H. W. K.): **Zum Auftreten der Erdbeermilbe. 2. Beitrag.** Nachrichtbl. d. Dtsch. Pfldst. **4,** 1952, 33—37.

Verfasser geben die bisher in Deutschland bekannten Verbreitungsgebiete der Erdbeermilbe an. Bezüglich der Bekämpfung dieses Beerenobstschädlings wurden folgende Erkenntnisse gewonnen: Zur Frühjahrsbekämpfung, die im April zur Zeit der Eiablage erfolgte, konnten Gamma-Hexa-Emulsionen und Systox mit gutem Erfolg eingesetzt werden, während E 605, bei den niedrigen Temperaturen (Tagesmittel unter 10° C) meist keine Wirkung zeigte. Im Hochsommer wurde mit den Ester-Präparaten, bei 3tägigem Spritzabstand, durch schnelles Durchtreiben der geschädigten Pflanzen, eine bessere Wirkung als mit Gamma-Emulsionen erreicht. Hingegen versagten Spritzungen mit Systox nach der Ernte, ebenso mit DDT-, kombinierten DDT-Hexapräparaten, Netzschwefel, wie auch Hexa-, Ester- und DDT-Stäubemittel. Im Tauchverfahren zeigte die Gammaemulsion sowohl im Laboratoriums- als auch im Freilandversuch weit bessere Wirksamkeit als Ester-Präparate, Systox und Netzschwefel. Um Verbrennungsschäden zu verhüten, dürfen die Jungpflanzen jedoch nur sekundenlang getaucht und müssen anschließend sofort ausgepflanzt werden. H. Böhm

Gersdorf (E.): **Erfahrungen mit Tanymecus palliatus.** Nachrichtenbl. d. Deutschen Pflanzenschutzd. **4,** 1952, 39—40.

Tanymecus palliatus trat in Südhannover-Braunschweig (schwere Lehmböden) seit 1947 alljährlich schädigend auf. Das stärkste Auftreten war im Frühjahr 1951 mit einem Totalschaden von mindestens 100 ha Rübenfläche zu verzeichnen. Diese Ausfälle waren ausschließlich auf T. p. zurückzuführen, da Cleonus piger und Bothynoderes punctiventris nur selten gefunden wurden. Chlorophanus viridis wurde an Rüben nur 1938, 1947 und 1948, an Kartoffeln 1951 vereinzelt beobachtet. In dem sandigen Gebiet des Mittellandkanals tritt an Stelle von T. p. und der Cleonus-Arten Philopedon plagiatus als Zuckerrübenschädling. T. p. ist nur bei Sonnenschein bei Temperaturen von über 12° C rege, sofern der Boden trocken ist; einzelne Tiere sind möglicherweise flugfähig. Weder DDT, noch HCH, noch auch deren Mischung waren befriedigend wirksam. Mit E 605-Staub wurden 1949 gute Erfolge erzielt, 1951 jedoch Versager festgestellt, wenn der Stäubung Regen oder kühles Wetter folgte. In Laborversuchen waren DDT und DDT-HCH scheinbar wirksamer als HCH, doch erholten sich die meisten Tiere wieder.
O. Schreier

Godan (D.): **Untersuchungen zur Bekämpfung der Kohlschotenrüßler- und Kohlschotenmücken-Larven mit Ester- und Gamma-Hexa-Mitteln.** Anz. f. Schädlingsk. **25,** 1952, 33—36.

Der Kohlschotenrüßler (Ceutorrhynchus assimilis Payk.) ist zwar mit E- und HCH-Mitteln bekämpfbar, doch tritt die Hauptmenge der Käfer während der Rapsblüte auf, was den Einsatz chemischer Mittel wegen der Gefährdung von Bienen unmöglich macht. Die Tiefenwirkung der genannten Insektizide ließ jedoch ihre Anwendung gegen die in den Rapsschoten lebenden Rüßler- und Mückenlarven als aussichtsreich erscheinen. Während Nexen-Neu (0·1—1·0%) E 605 (10—40 kg/ha) und Nexit-Neu-Staub (10—40 kg/ha) ungenügend wirkten, wurde mit E 605 forte, 1·0%, 100% Abtötung der Rüßlerlarven erzielt, wobei sich Alt-

larven als wesentlich widerstandfähiger erwiesen. Anflug und Eiablage der Käfer wurden durch die Behandlung der Pflanzen nicht hintangehalten. Die Ovizidwirkung war praktisch bedeutungslos. Gegen die Larven der empfindlicheren Kohlschotenmücke (Dasyneura brassicae Winn.) wirkte E 605 forte bereits in 0·5%iger Konzentration durchschlagend. Der Erfolg der Bekämpfung wird wesentlich dadurch beeinflußt, daß sie erst nach der Blüte erfolgen kann, zu welcher Zeit zum Teil schon dickwandige Schoten und widerstandsfähige Rüßlerlarven vorhanden sind; außerdem leben die Käferlarven auch im Innern der Samen, in die das Insektizid nur dann eindringt, wenn die Samenwand infolge Fraßes dünner als 0·2 mm ist. Die überlebenden Rüßlerlarven fallen möglicherweise der Parasitierung durch Trichomalus fasciatus Thoms. zum Opfer, da die Schlupfwespenlarven durch die angeführten Insektizidkonzentrationen nicht geschädigt werden. O. Schreier

Steudel (W.) und Heiling (A.): **Der Einfluß der Saatzeit auf Auftreten und Ausbreitung der Vergilbungskrankheit der Beta-Rüben.** (Nachrichtenbl. d. Deutschen Pflanzenschutzd. **4**, 1952, 42—44.)

In den Jahren 1950 und 1951 wurden in Hommelsheim (leichte bis mittelschwere Blattlausbefallslage) und in Münster (schwerste Befallslage) Saatzeitversuche mit Rüben durchgeführt. In Münster waren Befall und Virusverseuchung einheitlich sehr stark, in Hommelsheim dagegen wurden spätgebaute Rüben stärker befallen und zeigten auch ausgeprägtere Krankheitssymptome. Diese mit dem Anbautermin gleichsinnig zunehmende Verlausung wird darauf zurückgeführt, daß die Geflügelten — deren Anteil bei Myzodes persicae mehr steigt als bei Doralis fabae — die noch nicht geschlossenen Bestände der jüngsten Rübenpflanzen den früh bestellten und daher dicht stehenden Rüben vorziehen. Die Virusinfektionen wirken sich außerdem bei Jungpflanzen symptomatisch und ertragsmäßig stärker aus als bei älteren.

O. Schreier

Stolze (K. V.) und Lange (B.): **Feldmäuse-Beispielsbekämpfung und Versuche zur Verhinderung von Mäuseplagen.** Schädlingsbekämpfung, H. 4, 1952.

In den Gebieten Wesermarsch, Ammerland und Ostfriesland setzte nach Zusammenbruch der Feldmausplage 1949/50 entsprechend dem dreijährigen Gradationszyklus im Spätsommer 1951 neuerlich starke Vermehrung ein. Heuhaufen, Getreidehocken, Deiche, Dämme und Grabenränder waren besonders dicht besiedelt. Eine Beispielsbekämpfung sollte zeigen, daß bei zu erwartendem Mausauftreten ein vorbeugendes Eingreifen angezeigt ist. Auf etwa 1000 Hektar wurde zwischen 16. Oktober und 2. November 1951 Giftgetreide (Castrix- und Phosphoidkörner) mittels Legeröhren ausgebracht. Infolge des sehr starken Befalles — 10 bis 21 Mauselöcher je Quadratmeter — wurden pro Hektar 2·3 kg Körner verbraucht. Die extreme Trockenheit begünstigte sowohl die Nager als auch die Bekämpfung. Das Giftgetreide wurde sofort angenommen, wobei die Mäuse bald nach dem Fressen der Castrixkörner an der Erdoberfläche, nach Aufnahme von Phosphidkörnern in den Bauen verendeten. Die Verluste an Haus- und Wildgeflügel usw. waren geringfügig; etliche Verlustmeldungen hielten einer genauen Überprüfung nicht stand. Die Kosten der Aktion beliefen sich auf nur ungefähr 3·5% des bei Winterroggen befürchteten Ausfalles an Stroh und Korn. 95 bis 98% des Versuchsgebietes konnten vollständig mäusefrei gemacht werden. Um jedoch den Enderfolg der Aktion nicht zu gefährden, wurde mit der Notwendigkeit einer Wiederholung der Be-

kämpfung im Februar/März des Folgejahres gerechnet. Als Grundvoraussetzungen für das Gelingen derartiger Unternehmungen werden angeführt: voll wirksame — also frisch hergestellte — Körner; nicht zu hohe Bodenfeuchtigkeit; einwandfrei arbeitende Legeflinten.

O. Schreier

Bodenstein (G.): **Ein Freiland-Massenvorkommen von Trialeurodes vaporarium Westw.** Anz. Schädlingskde. **25,** 1952, 57.

Verfasser berichtet über eine Massenvermehrung der Gewächshaus-Mottenschildlaus in einem relativ kühlen und feuchten Sommer im Gebiet von Ingelsheim. Den Verseuchungsherd bildete eine Schädlingszucht in einem Versuchsgewächshaus. Stark befallen waren die umliegenden Gartenanlagen und Ruderalgelände, wobei geschützt und in Sonnenlagen stehende Pflanzen durch den Schädling bevorzugt wurden. Der Befall steigerte sich bis in den Spätsommer. Obwohl starke Frühfröste im Oktober die Population stark dezimierten, überstand ein Teil der Imagines und Larven den sonst milden Winter. (Die Beobachtungen reichten allerdings offenbar nur bis Ende Jänner). Nach diesen Erfahrungen erscheint die Einbürgerung dieses polyphagen Schädlings im Freiland an klimatisch bevorzugten Orten Mitteleuropas durchaus möglich, zumal die Verbreitung der Imagines durch den Wind leicht erfolgen kann. Eine umfangreiche Zusammenstellung nennt als Wirtspflanzen des Schädlings 117 angebaute und wildwachsende Pflanzen- und Unkrautarten aus 29 Familien. Darüber hinaus wurde die Art auch an zahlreichen im Freiland aufgestellten Gewächshauspflanzen beobachtet. Unter den am stärksten befallenen und geschädigten Pflanzen waren Sonnenblumen, Buschbohnen, Maulbeerbüsche, Stockrosen, Goldrute, Löwenmaul, Kokardenblume, Berufskraut, kleine Brennessel und Greiskraut. Hainbuche und Salweide beispielsweise trugen nur vereinzelte Larven und Eiablagen, während an Pappeln und Birken überhaupt nur saugende Imagines festgestellt werden konnten. O. Böhm

Muzik (T. J.), Luvisi (G. W.) und Cruzado (H. J.): **A Method for Statistical Evaluation of New Herbizides. (Eine Methode zur statistischen Bewertung neuer Herbizide.)** Agronomy Journal, Vol. **44,** 1952, Nr. 2, 91—92.

Verfasser arbeiteten eine Methode zur Prüfung, bzw. Ausscheidung oder Auswahl neuer Herbizide und neu entwickelter Verbindungen mit herbizider Wirkung gegen Unkrautgräser aus.

Auf einer gleichmäßig mit dem Unkrautgras bewachsenen Fläche wurde der Versuch in Form eines lateinischen Quadrates angelegt. Die Parzellengröße betrug 3×3 Fuß ($91{\cdot}5 \times 91{\cdot}5$ cm). Die einzelnen Parzellen wurden gleichmäßig mit der gewünschten Aufwandmenge der Mittel mit Hilfe einer Rückenspritze bespritzt, wobei für jede Parzelle die gleiche Spritzzeit eingehalten wurde. Die Kontrolle der Wirkung erfolgte gewöhnlich ein Monat nach der Behandlung. Hiezu wurde ein Rahmen 24×24 inches (zirka 60×60 cm), welcher in 36 Teilquadrate von 4×4 inches (zirka 10×10 cm) unterteilt war, in die Mitte jeder Parzelle gelegt, so daß eine genügend große, gleichmäßige Randzone zur Ausschaltung der Einflüsse durch die angrenzenden Parzellen freiblieb. Jedes Teilquadrat, welches ein oder mehrere grüne Blätter des Unkrautgrases enthielt, erhielt den Wert 1, so daß die unbehandelten Parzellen im allgemeinen die Bewertungsziffer 36 erhielten. Verfasser versuchen die Ergebnisse varianzanalytisch auszuwerten.

J. Schönbrunner

Frazier (N. W.): **New Aphid Vectors of Strawberry Viruses. (Neue Erdbeer-Virusüberträger aus der Gruppe der Blattläuse.)** J. econ. Ent. **44,** 1951, 258.

Der Hauptüberträger der Erdbeerviruskrankheiten ist Capitophorus fragaefolii Ckll., „the common strawberry aphid", vermutlich identisch mit der britischen Art Pentatrichopus fragariae Theob. Daneben kommt noch Pentatrichopus tetrahodus Walk. in Frage, soweit diese nicht überhaupt mit der o. g. Art als identisch anzusehen ist. Nach Whitehead, Wood und Harris wären dies die einzigen virusübertragenden Arten. Weitere Untersuchungen des Verfassers in Californien erkannten noch fünf andere Blattlausarten als Erdbeer-Virusüberträger: Myzaphis rosarum (Walk.), Myzus porosus Sanderson, Amphorophora rubi (Kalt.), Macrosiphum pelargonii (Kalt.) und Myzus ornatus (Laing). Die Arten Aphis forbesii Weed, Macrosiphum solanifolii (Ashm.) und Myzus solani (Kalt.) dagegen übertrugen Erdbeer-Viruskrankheiten nicht. Zwischen der Natur der übertragenen Virosen und den übertragenden Blattlausarten bestehen bestimmte Zusammenhänge, die die Schaffung einer geeigneten Methode zur Isolierung dieser Virosen wünschenswert machen. Die fünf o. g. neuen Virusüberträger sind allerdings weniger wirksam als die gewöhnliche Erdbeerlaus. Ihre Bedeutung als Virusüberträger im Freiland ist noch unklar. O. Böhm

Tanrikut (S.) und Vaughan (E. K.): **Studies on the physiology of Sclerotinia sclerotiorum. (Untersuchungen über die Physiologie von Sclerotinia sclerotiorum.)** Phytopathology **41,** 1951, 1099—1103.

Trotz einer umfangreichen Literatur über Sclerotinia sclerotiorum ist über die Physiologie des Pilzes wenig bekannt. S. sclerotiorum greift eine große Reihe von Kulturpflanzen und Unkräutern an und vermag unter bestimmten Bedingungen für lange Zeiten auch als Saprophyt zu leben. Diese Tatsache beweist, daß sein Nährstoffbedarf nicht spezifisch ist, was durch die Untersuchungen bestätigt wurde. S. sclerotiorum zeigt wohl eine Vorliebe für bestimmte Elemente, besitzt jedoch die Fähigkeit, fast auf jedem Substrat zu wachsen, gleichgültig ob bestimmte mineralische oder organische Nährstoffe vorhanden sind oder fehlen. Diese Eigenschaften machen den Pilz zu einem idealen Parasiten. In künstlicher Kultur gedeiht der Pilz am besten bei einer Temperatur von 15° bis 25° C, jedoch vermag er zwischen 0° und 30° C zu wachsen und Sklerotien zu bilden. Daraus ergibt sich, daß der Pilz praktisch bei jeder Temperatur, die ein Wachstum der Wirtspflanzen zuläßt, existieren kann. Er gedeiht auf Nährböden mit einem pH von 2·4 bis 9·6 gut, also sowohl unter extrem sauren als auch unter extrem alkalischen Bedingungen. Diese große Anpassungsfähigkeit sowie die Fähigkeit äußerst widerstandsfähige Sklerotien auszubilden, die ungünstige Perioden überstehen, machen eine Bekämpfung des Pilzes außergewöhnlich schwierig. Diesbezüglich zeigte sich bei den Versuchen am ehesten ein Anhaltspunkt in der Empfindlichkeit des Pilzes gegen bestimmte Chemikalien, wie zum Beispiel Harnstoff. Weitere Untersuchungen sollen die Frage der Bekämpfungsmöglichkeit mit derartigen Mitteln klären.
T. Schmidt

Kämpfe (L.): **Ein Daphnientest zur Prüfung der Tiefenwirkung flüssiger Kontaktinsektizide.** — Anz. Schädlingskde. **24,** 1951, 179.

In ein zylindrisches Glasgefäß wird eine bestimmte Anzahl von Daphnien, z. B. 100, gebracht und auf die Wasseroberfläche das auf seine Durchdringbarkeit zu prüfende Pflanzengewebe (Kartoffelscheibe, Apfelkalotte usw.) so gelegt, daß noch genügend freie Wasserfläche bleibt, um den für die Daphnien nötigen Gasaustausch zu ermöglichen.

Die Pflanzengewebe erhalten oberseits im Zentrum eine zylindrische Aushöhlung, die von der Gesamtdicke des Materials gerade noch so viel übrig läßt, als die gewünschte Dicke beträgt. In diese am besten mittels Langlochbohrer hergestellte Vertiefung, deren Basalfläche selbstverständlich vollständig eben sein muß, gelangt das auf seine Tiefenwirkung zu prüfende Präparat in einigen Zehntel Kubikzentimetern. Die Beurteilung des Versuches erfolgt durch Auszählen der abgetöteten Daphnien nach bestimmten Zeitintervallen. Jeder Versuchsserie sind entsprechende unbehandelte, bzw. nur mit Pflanzengewebe beschickte Kontrollgläser beizufügen. O. Böhm

Dickson (R. C.), Barnes (M. M.) and Turzan (C. L.): **Continuous Rearing of the Codling Moth. (Dauerzuchten des Apfelwicklers).** — J. econ. Ent. **45**, 1952, 60.

Es wird eine bereits jahrelang bewährte Methode zur dauernden Zucht von Carpocapsa pomonella (L.) im Laboratorium beschrieben, die das ganze Jahr über sämtliche Entwicklungsstadien zu liefern vermag. Die Eiablage erfolgt in zylindrische, mit Wachspapier ausgekleidete Celluloidbehälter. Als Futter für die Larven werden Jungäpfel, wie sie in Obstkulturen zur Zeit des Auslichtens anfallen, in einem Kühlraum bei 0° C aufbewahrt. In den Zuchtbehältern werden die Äpfel mit den Eiern infiziert. Das Auftreten einer Diapause wird durch eine Dauerbeleuchtung der fressenden Larven verhindert. Die reifen Larven spinnen sich auf Wellpappe ein. Die Entwicklungsdauer einer Generation beträgt 28 Tage. In gleicher Weise ließ sich auch Grapholitha molesta (Busck) erfolgreich züchten. O. Böhm

Vasudeva (R. S.) und Azad (R. N.): **Efficacy of certain fungicides against Potato Late Blight and assessment of loss due to the disease.** Amer. Potato Journ. **29**, 1952, 61—71.

Die mitgeteilten Versuche bringen neues Material für die Erfahrung, daß bei reichlichen Niederschlägen Kupfermittel für die Bekämpfung der Krautfäule der Kartoffel (Phytophthora infestans) die relativ beste Wirkung zeigen. Kupfersodabrühe (2% Kupfervitriol, 2·4% Waschsoda) war am wirksamsten, gefolgt von Perenox (einem Kupferoxychlorid, 0·3%ig); Dithane (ein Äthylenbisdithiocarbamat 0·15%ig) war mit und ohne Zusatz von Zinksulfat und Kalk deutlich weniger wirksam.
H. Wenzl

Miles (M.): **Studies of British Anthomyiid flies. III. (Untersuchungen an britischen Anthomyiiden. III.)** — Bull. ent. Res. **43**, 1952, 83.

Es wurden die Eier, Larvenstadien und Puppen der als Gemüseschädlinge bekannten Arten Delia cilicrura (Rond.), D. trichodactyla (Rond.), Erioischia brassicae (Bch.), E. floralis (Fall.) und Pegohylemyia fugax (Mg.) untersucht und beschrieben. Die einzelnen Arten können auch in ihren Jugendstadien wohl unterschieden werden. Die Eier unterscheiden sich, wie auch nach beigegebenen Lichtbildern kenntlich, in der Skulptur des Chorion mit Ausnahme von E. brassicae und E. floralis, die eine ähnliche Skulptur, jedoch unterschiedliche Größe besitzen. Die drei Larvenstadien unterscheiden sich in der Form des Vorderendes, in der Ausbildung der Mundteile und der Ausgestaltung des 8. Abdominalsegmentes. Die Puparien der einzelnen Arten ähneln einander in der Form, doch bleiben die Charaktere der Larvenkutikula erhalten, so daß auch ihre sichere Unterscheidung nach der Ausbildung des Hinterendes möglich ist. Zahlreiche Skizzen illustrieren diese besonders für die angewandte Entomologie bedeutsame Arbeit. O. Böhm

Bekämpft Blütenstecher, Sägewespen, alle Gattungen Blattläuse und Blutläuse, Obstbaumborkenkäfer usw. mit der bewährten ungiftigen Spritzemulsion **Hexamul,** die Engerlinge und Drahtwürmer mit **Hexaterr,** Stallfliegen mit **Sum**

Erhältlich in Fachgeschäften und landwirtschaftlichen Genossenschaften

Arbeitsgemeinschaft der Firmen:

„Agro", Bautenschutz und Pflanzenschutz G. m. b. H., Wels, Wiesenstraße Nr. 84

R. Avenarius, Carbolineumfabrik, Wien 1., Burgring 1

Fattinger Kommanditgesellschaft, Stübing ob Graz

LINDANE

99/100%

Gamma - Isomere

des

Hexachlorcyclohexans

(Benzene Hexachloride)

CELA Landwirtschaftliche Chemikalien G. m. b. H.
INGELHEIM/Rhein

Generalrepräsentanz für Österreich
BENDER & Co. Ges. m. b. H.
Wien IV., Heumühlgasse Nr. 4

Reiche Ernten!
Reine Früchte!

Baumol
in Verbindung mit Insektiziden, das ideale Sommerspritzmittel im Obstbau

Mormino-Spritzschwefel
gegen Oidium u. Rosenmehltau

Hans Tagger & Co., Graz
Puchstraße 17

Gegen Kräuselkrankheit
SULFBARIT

Gegen San José - Schildlaus
DOBOL oder
DOBOL - M

Gegen Haus- und Feldmäuse
MATA GIFTKÖRNER

ABT. PFLANZENSCHUTZ UND SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNG
WIEN II/27

Eigentümer, Verleger und Herausgeber: Bundesanstalt für Pflanzenschutz, verantwortlicher Redakteur: Dr. Ferdinand Beran, beide Wien II., Trunnerstr. 5. — Druck: Genossenschaftsdruckerei Raiffeisen m. b. H., Wien XVIII., Theresiengasse 58.

„Schämst du dich nicht, in den Garten von Herrn Maier stehlen zu gehen?" *„Warum denn?"*
„Da fragst du noch? Seit es Humon gibt, rührt er ja auch unsere Roßäpfel nicht mehr an!"

HUMON

LINZ

DER STICKSTOFFHALTIGE HUMUSDÜNGER FÜR GEMÜSE-, BLUMEN-, OBST- UND WEINBAU

Verlangen Sie den neuen ausführlichen Humonprospekt!

STICKSTOFFWERKE LINZ

R

SHELL

D-D (BODENENTSEUCHUNGSMITTEL zur Bekämpfung von Engerlingen und Drahtwürmern)
AMTL. PFL.-REG. NR. 184

SHELLESTOL (NETZMITTEL, als Zusatz für Sommerspritzmittel) AMTL. PFL.-REG. NR. 143

SHELLESTONE (Wuchsstoffpräparat zur Verhütung von vorzeitigem Fruchtfall)

DYTROL (DNC-WINTERSPRITZMITTEL, GELBÖL)
AMTL. PFL.-REG. NR. 103

SHELL AUSTRIA AKTIENGESELLSCHAFT, WIEN I
SCHUBERTRING 14 TELEPHON R 22-5-60

SEIT 1866

Wir stellen aus!

Auf der

WIENER HERBSTMESSE sehen Sie unsere

Motorgeräte

zur Schädlingsbekämpfung in Feld-, Obst- u. Weinbau

MOTORSTÄUBER
MOTORSPRITZEN
in verschiedenen Größen
und Typen

SPRITZAGGREGATE
TRAKTOR-SPRITZGERÄTE
WEINGARTENSPRITZE
Type »Spritzmobil«

KONRAD ROSENBAUER, LINZ
Wien / Graz / Klagenfurt / Bregenz

Eigentümer, Verleger und Herausgeber: Bundesanstalt für Pflanzenschutz, verantwortlicher Redakteur: Dr. Ferdinand Beran, beide Wien II., Trunnerstraße 5. Druck: Genossenschaftsdruckerei Raiffeisen m. b. H., Wien XVIII., Theresiengasse 58